

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/94492 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09J 163/00,  
C08G 73/10, C09J 5/06, 151/04, C08G 59/00, C08L 63/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03699

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. März 2001 (31.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 17 783.2 10. April 2000 (10.04.2000) DE  
100 17 784.0 10. April 2000 (10.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNFELD,

Rainer [—/DE]; Kuhstrasse 18, 40221 Düsseldorf  
(DE). SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schu-  
mann-Strasse 19/1, 69207 Sandhausen (DE). KÜSTER,  
Harald [DE/DE]; Torfbruchstrasse 1, 40625 Düsseldorf  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BG, BR, BY, CA,  
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,  
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPACT-RESISTANT EPOXY RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to condensation products comprised of cyclic carboxylic acid anhydrides of dicarboxylic acids, tricarboxylic acid anhydrides or tetracarboxylic acid anhydrides and difunctional polyamines, especially polyoxyalkylene amines. The inventive condensation products are suited as structural constituents for epoxy resin compositions. The condensation products based on tricarboxylic acid anhydrides or tetracarboxylic acid anhydrides are characterized by having an average of more than one imide group and carboxyl group per molecule. Optionally, condensation products comprised of trifunctional or polyfunctional polyols and/or of trifunctional or polyfunctional amino-terminated polymers and cyclic carboxylic acid anhydrides can be contained in the compositions, whereby the latter reaction products contain, on average, more than one carboxyl group per molecule. These compositions additionally contain ordinary rubber-modified epoxy resins and liquid and/or solid polyepoxy resins and ordinary hardeners and accelerators and, optionally, fillers and rheology auxiliary agents. Compositions of this type are particularly well-suited as impact-resistant, impact peel-resistant and peel-resistant adhesives in vehicle manufacturing and in the field of electronics. Especially at very low temperatures, these adhesives have very good impact-peel properties with a very good resistance to corrosion and aging of the bonding.

(57) Zusammenfassung: Kondensationsprodukte aus cyclischen Carbonsäureanhydriden von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäureanhydriden oder Tetracarbonsäureanhydriden und difunktionellen Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen eignen sich als Aufbaukomponenten für Epoxid-Harzzusammensetzungen. Die Kondensationsprodukte auf Basis von Tricarbonsäureanhydriden oder Tetracarbonsäureanhydriden zeichnen sich durch im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül aus. Ggf. können noch Kondensationsprodukte aus tri- oder mehrfunktionellen Polyolen und/oder tri- oder mehrfunktionellen aminoterminierten Polymeren und cyclischen Carbonsäureanhydriden in den Zusammensetzungen enthalten sein, wobei die letztgenannten Reaktionsprodukte im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthalten. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxidharze und übliche Harter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Rheologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag- Schäl-Eigenschaften auf bei sehr guter Korrosionsbeständigkeit und Alterungsbeständigkeit der Verklebung.

WO 01/94492 A1

### **„Schlagfeste Epoxidharz-Zusammensetzungen“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische aus speziellen Copolymeren mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  oder niedriger und carboxylterminierten Polyamiden bzw. Polyimiden, Gemische dieser Komponenten mit Epoxidharzen und/oder Addukten von Epoxidharzen an das Copolymere mit niedriger Glasübergangstemperatur und/oder das Polyamid oder das Polyimid sowie thermisch aktivierbare latente Härter für die Harzkomponenten, sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropier-Hilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie zu deren Verwendung als reaktiven Klebstoff.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis sind bekannt. Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang Epoxidklebstoffe eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa  $80$  bis  $90^{\circ}\text{C}$  erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa  $100^{\circ}\text{C}$  werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den

verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle Klebstoffe und Schmelzklebstoffe auf Basis von Epoxidharzen sind in ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tieferen Temperaturen, platzen diese jedoch ab, so daß es bei dieser Beanspruchungsart der Klebefuge leicht zum Bindungsverlust kommt. Es hat daher bereits zahlreiche Vorschläge gegeben, Epoxidharze durch flexible Zusätze so zu modifizieren, daß ihre Sprödigkeit deutlich reduziert wird. Ein gängiges Verfahren beruht auf der Verwendung spezieller Kautschukaddukte an Epoxidharze, die als heterodisperse Phase in der Epoxidharzmatrix eingelagert sind, so daß die Epoxide schlagfester werden, diese Epoxidharz-Zusammensetzungen werden auch als „toughened“ bezeichnet. Eine gängige, bekannte Modifizierung von Epoxidharzen der vorgenannten Art besteht in der Umsetzung eines Polybutadien-Co-Acrylnitrilcopolymers mit Carboxyl-Endgruppen mit einem Epoxidharz. Dieses Kautschuk-Epoxidaddukt wird dann in einem oder mehreren unterschiedlichen Epoxidharzen eindispersiert. Dabei muß die Reaktion des Epoxidharzes mit dem carboxylgruppenhaltigen Butadien-Acrylnitrilkautschuk so geführt werden, daß es nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung des Adduktes führt. Obwohl derartig modifizierte Epoxidharz-Zusammensetzungen in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den unmodifizierten Epoxidharzen darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Aus der EP-A-0 343 676 sind Schmelzklebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglycolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird

angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und dessen Glasübergangstemperatur größer oder gleich  $70^{\circ}\text{C}$  ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymerteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich  $-30^{\circ}\text{C}$  hat. Das Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens  $70^{\circ}\text{C}$  und ist aus Acrylat- oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30

Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtingsagens haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren elastomeren Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Rißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

In analoger Weise beschreibt die EP-A-0 353 190 Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminoterminierten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignet.

Die EP-A-338985 beschreibt modifizierte Epoxidharze, die ein flüssiges Copolymeres auf der Basis von Butadien, einem polaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren und ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten

Comonomeren enthalten und weiterhin ein Umsetzungsprodukt aus dihydroxyterminierten bzw. diaminotermi­nierten Polyalkylenglycolen und Diisocyanaten sowie einem Monophenol, einem Mercaptoalkohol oder einem aliphatischen Lactam. Gemäß der Lehre dieser Schrift lassen sich diese Zusammensetzungen zur Flexibilisierung von Epoxidharzen einsetzen. Zusätzlich zu den vorgenannten Bestandteilen sollen diese Zusammensetzungen noch Epoxidharze und einen Härter bzw. Beschleuniger enthalten. Derartige Gemische sollen sich als Klebstoffe, Klebefilme, Patches, Matrixharze, Lacke oder Dichtungsmassen verwenden.

Die EP-A-366157 beschreibt Epoxidharze enthaltend Polyester auf Polyalkylenglycolbasis und bei höheren Temperaturen wirksame Härter. Diese Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Verbindung mit mindestens einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül sowie ein Umsetzungsprodukt eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diols mit einer aromatischen Hydroxycarbonsäure sowie einen bei höheren Temperaturen wirksamen Härter für die Epoxidgruppen-haltige Verbindung. Es wird ausgeführt, daß die gehärteten Epoxidharzmischungen eine sehr gute Tieftemperaturflexibilität und Korrosionsbeständigkeit aufweisen sollen. Über deren Eignung als Klebstoffe mit hoher Schäl­festigkeit bei tiefen Temperaturen, insbesondere bei schlagartiger Belastung, wird keine Aussage gemacht.

Die EP-A-272222 beschreibt Epoxidharze enthaltend Polyester auf Polyalkylenglycolbasis. Dabei leiten sich diese Polyester von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und/oder aromatischen Hydroxycarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen ab, wobei mindesten 70 Gew.% der Carbonsäurederivate sich von Dimer- und/oder Trimerfettsäuren ableiten. Es wird angegeben, daß derartige Epoxidharz-Zusammensetzungen für die Bereitstellung von hitzehärtbaren Klebstoffen zur Verklebung von Stahl- und Aluminium-Substraten geeignet sind. Die gehärteten Epoxidharzmischungen sollen eine gute Tieftemperaturflexibilität und Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Aus der EP-A-307666 sind wasserunlösliche Verbindungen bekannt, die im wesentlichen frei von Isocyanatgruppen sind und wenigstens zwei freie phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen und die erhältlich sind durch Umsetzung eines prepolymeren Polyisocyanats, welches ein Addukt eines Polyisocyanats an eine prepolymeren Polyhydroxyl- oder Polysulfhydryl-Verbindung ist, oder sich von einem prepolymeren Polyetheramin ableitet. Dieses prepolymeren Polyisocyanat wird mit mindestens einem Phenol mit zwei oder drei phenolischen Hydroxylgruppen oder einem Aminophenol mit ein oder zwei phenolischen Hydroxylgruppen umgesetzt. Diese Verbindungen werden dann mit Epoxidharzen und thermisch aktivierbaren Härtern versetzt um als Klebstoffe einsetzbar zu sein. Angaben über das Tieftemperaturverhalten, insbesondere bei schlagartiger Belastung sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die EP-A-381625 beschreibt härtbare Zusammensetzungen enthaltend ein Epoxidharz, einen bei erhöhter Temperatur aktivierbaren Härter, ein flüssiges Copolymer auf der Basis von Butadien, Acrylnitril und ggf. weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie ein segmentiertes Copolymeres bestehend im wesentlichen aus wiederkehrenden Weichsegmenten mit Polypropylenglycol- oder Polybutylenglycoleinheiten und ausgewählten Hartsegmenten mit einer Erweichungstemperatur von oberhalb 25°C. Gemäß der Lehre dieser Schrift werden die segmentierten Copolymeren aus Polyetherdiolen auf der Basis von Polypropylenglycol, Polytetramethylenglycol oder aminoterminten Polyetherdiolen und gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen aufgebaut und können weiterhin kurzkettige Diole oder Diamine in ihrem Hartsegment enthalten. Gemäß der Lehre dieser Schrift eignen sich diese Zusammensetzungen als Klebemittel, insbesondere als Schmelzkleber sowie als Matrixharze oder als Oberflächenbeschichtungsmittel. Festigkeiten, insbesondere Schälfestigkeiten bei schlagartiger Belastung und tiefer Temperatur werden nicht offenbart.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens



einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren linearen oder verzweigten Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypropylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Die noch unveröffentlichte DE-A-19845607.7 beschreibt Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di- oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenamiden und Polyphenolen oder Aminophenolen und deren Eignung als Aufbaukomponente für Epoxidharz-Zusammensetzungen. Derartig aufgebaute Zusammensetzungen enthalten zusätzlich Kautschuk-modifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche latente Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe. Sie eignen sich als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau. Obwohl diese Klebstoff-Zusammensetzungen insgesamt bereits ein sehr gutes Eigenschaftsspektrum auch bei tiefen Temperaturen haben, besteht weiterhin Bedarf an neuen und verbesserten Klebstoff-Zusammensetzungen für diese Anwendungsfelder.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Klebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität aufweisen, eine erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei sollen diese

Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit sowie der Zugscherfestigkeit bei hohen Temperaturen erzielt werden. Die reaktiven Klebstoffe müssen darüber hinaus unmittelbar nach der Applikation und vor dem endgültigen Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben. Dazu müssen die Klebstoff-Zusammensetzungen als Schmelzklebstoff oder als hochviskoser, warm zu verarbeitender Klebstoff formulierbar sein. Eine andere Möglichkeit ist die Formulierung als Klebstoff, der durch eine thermische Vorreaktion im sogenannten „Rohbau-Ofen“ oder durch Induktionsheizung der Fügeile geliert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von Zusammensetzungen, die die folgenden Bestandteile enthalten:

- A) mindestens ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül
- B) ein Copolymeres mit einer Glasübergangstemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen oder ein Umsetzungsprodukt dieses Copolymeren mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Epoxidharzes gemäß A)
- C) einen latenten, bei erhöhter Temperatur aktivierbaren, Härter für Komponente A), und entweder
- D) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem difunktionellen aminoterminierten Polymer und einem Tri- oder Tetracarbonsäureanhydrid, gekennzeichnet durch im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül, oder
- E) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem tri- oder mehrfunktionellen Polyol oder einem tri- oder mehrfunktionellen aminoterminierten Polymer und einem cyclischen Carbonsäureanhydrid, wobei das Reaktionsprodukt im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthält, oder
- F) eine Mischung der Reaktionsprodukte gemäß D) und E).

Vorzugsweise werden die Komponenten D) und / oder E) in separaten Reaktionen aus den Säureanhydriden und aminoterminierten bzw. hydroxyterminierten

Polymere hergestellt. Anschließend können diese Reaktionsprodukte mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen gemäß A) umgesetzt werden oder einfach mit diesen Epoxidharzen gemischt werden wobei anschließend die thermisch aktivierbaren Härter und/oder weiteren Zusätze dazu gemischt werden.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente B) sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

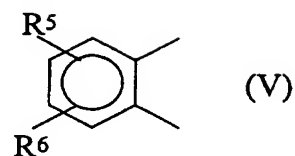
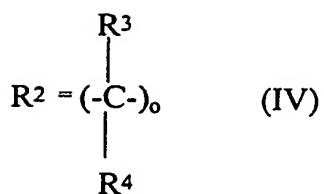
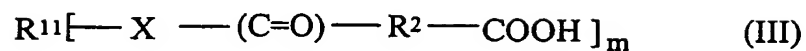
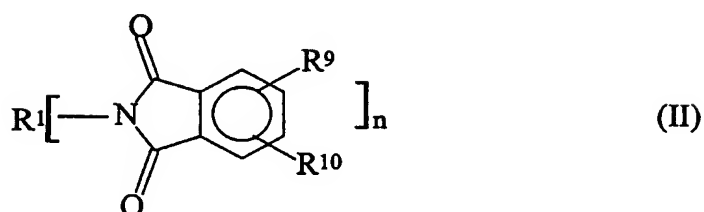
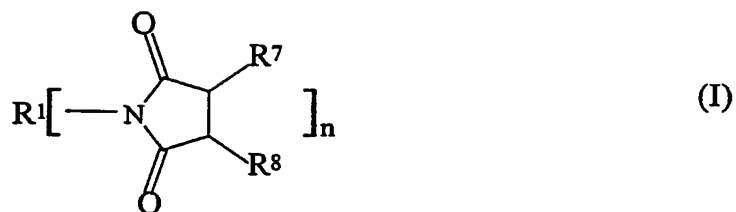
Weiterhin können als Aufbaukomponente B) auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich  $-30^{\circ}\text{C}$  haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens  $60^{\circ}\text{C}$  hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren

Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Eine weitere Möglichkeit für die Aufbaukomponente B) ist die Verwendung von Dendrimern, diese werden auch als dendritische Polymere, Kaskadenpolymere oder „starburst“-Polymere bezeichnet. Sie werden bekanntlich schrittweise durch Verknüpfung von jeweils zwei oder mehreren Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomeren aufgebaut, so daß mit jedem Schritt die Zahl der Monomer-Endgruppen exponentiell anwächst und am Ende eine kugelförmige Baumstruktur entsteht. Derartige Dendrimere können z.B. durch Michael-Addition von Acrylsäuremethylester an Amoniak oder Amine hergestellt werden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente B) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Die Reaktionsprodukte D) können durch die nachfolgenden Formelbilder (I) und/oder (II) dargestellt werden, die Reaktionsprodukte E) können durch die Formel (III) mit den Substrukturen (IV) bzw. (V) dargestellt werden, wenn die Ausgangskomponenten tri- oder multifunktionelle Polyole und sämtliche Typen von Carbonsäureanhydriden sind oder die Ausgangskomponenten tri- oder multifunktionelle aminoterminierte Polymere mit cyclischen Carbonsäureanhydriden von Dicarbonsäuren handelt. Bei der Umsetzung von tri- und multifunktionellen aminoterminierten Polymeren mit Tri- bzw. Tetracarbonsäureanhydriden werden die Imidstrukturen gemäß Formelbildern gemäß (I) bzw. (II) erhalten.



Die Reaktionsprodukte gemäß E) aus tri- oder mehrfunktionellen Polyolen mit allen Typen von Carbonsäureanhydriden haben Strukturen gemäß Formel (III) wobei X = -O- ist. Auch die Reaktionsprodukte E) aus tri- oder mehrfunktionellen aminotermi- nierten Polymeren und Carbonsäureanhydriden von Dicarbonsäuren führen zu Strukturen gemäß Formelbild (III), in diesem Falle ist X= -NH-.

Für die Reaktionsprodukte D) gemäß den Formelbildern (I) und (II) ist  $R^1$  ein zweiwertiger Rest eines aminoterminierten Polymers nach dem Entfernen der terminalen Aminogruppe, daß heißt  $n$  ist = 2.

Die für das Kondensationsprodukt D) verwendeten difunktionellen aminoterminierten Polymeren können bevorzugt aminoterminierte Polyalkylenglykole, insbesondere die difunktionellen aminoterminierten Polypropylenglykole, Polyethylenglykole oder Copolymere von Propylenglykol und Ethylenglykol sein. Diese sind auch unter dem Namen „Jeffamine“ (Handelsname der Firma Huntsman) bekannt. Weiterhin sind geeignet die difunktionellen aminoterminierten Polyoxytetramethylenglykole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind difunktionelle aminoterminierte Polybutadienverbindungen als Aufbaukomponenten geeignet sowie Aminobenzoesäureester von Polypropylenglykolen, Polyethylenglykolen oder Poly-THF (bekannt unter dem Handelsnamen „Versalink oligomeric Diamines“ der Firma Air Products). Die aminoterminierten Polyalkylenglycole oder Polybutadiene haben Molekulargewichte zwischen 400 und 6000.

Werden die vorgenannten difunktionellen aminoterminierten Polymeren mit aliphatischen Tricarbonsäureanhydriden wie z.B. Citronensäureanhydrid, 1,2,3-Propantricarbonsäureanhydrid oder Aconitsäureanhydrid umgesetzt, so entstehen die Imidstrukturen gemäß Formelbild (I), dabei ist entweder  $R^7$  oder  $R^8$  ein Alkylcarbonsäurerest und der zweite Rest Wasserstoff oder ein nicht funktioneller Alkylrest.

Bei Umsetzung der aromatischen Tricarbonsäureanhydride bzw. Tetracarbonsäureanhydride entstehen die Imidstrukturen gemäß Formelbild (II) in denen  $R^9$  und/oder  $R^{10}$  eine freie Carboxylgruppe oder beide zusammen ein cyclischer Carbonsäureanhydridrest sein können.  $R^9$  und/oder  $R^{10}$  können jedoch auch Arylreste sein, die entweder durch eine kovalente Bindung oder durch Heteroatom an den dargestellten aromatischen Ring gebunden sind, dabei soll mindestens einer der Reste eine freie Carboxylgruppe tragen. Weiterhin können  $R^9$  und  $R^{10}$  zusammen einen oder mehrere anellierte aromatische Ringe

bedeuten, wobei wiederum eine freie Carboxylgruppe als Substituent an dem Aromatensystem vorhanden sein muss.

Beispiele für einzusetzende aromatische Tri- oder Tetracarbonsäureanhydride sind 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropan-tetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid, Diphenylsulfontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen.

Die Reaktionsprodukte E) aus einem tri- oder mehrfunktionellen Polyol lassen sich durch die Formel (III) darstellen, dabei ist  $R^{11}$  ein tri- oder mehrfunktionelles Polyol, vorzugsweise ein trifunktionelles Polyalkylenglykol vom Typ des Polypropylenglykols, Polyethylenglykols oder deren Copolymeren oder des Poly-THF. Es können jedoch auch hydroxyfunktionelle Polybutadiene mit einer Funktionalität größer als 2 eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Säureanhydriden von Dicarbonsäuren wie z.B. Maleinsäureanhydrid, Succinanhydrid oder aliphatischen Tricarbonsäureanhydriden hat der Rest  $R^2$  in Formel (III) die Struktur (IV), wobei o zwei oder drei ist und  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander vorzugsweise H- oder gemeinsam eine weitere kovalente Bindung bedeuten. Die beiden Reste können jedoch auch C1 bis C12-Alkyl- oder Arylreste sein, die ggf. Carboxylgruppen tragen. Bei der Verwendung von aromatischen Carbonsäureanhydriden kann  $R^2$  in der Formel (III) durch das Strukturelement (V) dargestellt werden. In diesem Strukturelement können  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Alkyl- oder Arylgruppen sein, sie können jedoch auch zusammen ein cyclisches Carbonsäureanhydrid, anelliert an den aromatischen Ring, darstellen. Eine weitere Möglichkeit ist, daß  $R^5$  und  $R^6$  zusammen einen oder mehrere anellierte Ringe an den in der Struktureinheit (V) dargestellten aromatischen Ring bedeuten, die ggf. weitere Carboxylgruppen tragen können.

Wenn für das Reaktionsprodukt E) tri- oder mehrfunktionelle aminoterminierte Polymere verwendet werden, werden vorzugsweise Tri- oder

Tetracarbonsäureanhydride als zweite Komponente eingesetzt, so daß die cyclischen Imidstrukturen der Formeln (I) und (II) entstehen. Bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden aus Dicarbonsäuren soll die Kondensationsreaktion so gelenkt werden, daß offenkettige Amidstrukturen mit freier Carboxylgruppe entstehen, so daß in Formel (III) X = -NH- bedeutet.

Konkrete Beispiele für Carbonsäureanhydride sind Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Citronensäure-, 1,2,3-Propantricarbonsäure-, Aconitsäure-, Phthalsäure-, 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanetetracarbonsäure-, Benzolphenontetracarbonsäure-dianhydrid, Diphenylsulfontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen.

Prinzipiell können neben den vorgenannten Carbonsäureanhydriden auch maleinierte Öle und Fette als Anhydridkomponenten für die Herstellung der Kondensationsprodukte D) oder E) verwendet werden. Maleinisierte Öle und Fette sowie niedermolekulare Polyene werden bekanntermaßen durch En-Reaktion oder durch frei radikalische Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen hergestellt.

Als Epoxidharze für die Komponente A), für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung oder Umsetzung mit den Komponenten B) und/oder D) und/oder E) eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxygruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)),



Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung mit den Komponenten B) und/oder D) und/oder E) werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 192.

Die Härte des reaktiven Klebstoffes im erkalteten Zustand, d. h. insbesondere nach dem Auftragen auf das zu fügende Substrat, aber vor der Aushärtung, hängt vom Kondensationsgrad und damit Molekulargewicht insbesondere der Komponente D) ab sowie vom Verhältnis von festem Epoxidharz zu flüssigem Epoxidharz. Je höher der Kondensationsgrad (und damit das Molekulargewicht)

des Kondensationsproduktes D) ist und je größer der Anteil an festem Epoxidharz in der Zusammensetzung ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Klebstoff.

Als thermisch aktivierbare oder latenter Härter C) für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten A), B), D) und / oder E) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich zu oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Aryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste, Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol,

N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenden oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich einerseits als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert werden können, als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe. Weiterhin können diese Klebstoffe als einkomponentige vorgeliebte Klebstoffe formuliert werden, im letztgenannten Fall enthalten die Zusammensetzungen entweder feinteilige thermoplastische Pulver, wie z. B. Polymethacrylate, Polyvinylbutyral oder andere thermoplastische (Co)polymere oder das Härtungssystem ist so abgestimmt, daß ein zweistufiger Härtungsprozeß stattfindet, wobei der Gelierungsschritt nur eine teilweise Aushärtung des Klebstoffes bewirkt und die Endaushärtung im Fahrzeugbau z. B. in einem der Lackieröfen, vorzugsweise im KTL-Ofen, stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch als zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminotermi-

Polyalkylenglycole (z. B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z. B. die flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente in zweikomponentigen Klebstoffformulierungen ausgehärtet werden.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungen können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen auch als Vergußmassen in der Elektro- oder Elektronikindustrie, als Die-Attach-Klebstoff in der Elektronik zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Matrix-Materialien für Verbundwerkstoffe wie z. B. faserverstärkte Verbundwerkstoffe.

Weitere bevorzugte Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen sowohl in einkomponentiger hitzehärtbarer Form als auch in zweikomponentiger Form sind deren Verwendung als Strukturschaum, beispielsweise zur Bildung von Innenversteifungen von Hohlräumen im Fahrzeugbau, wobei die expandierenden Strukturschäume die Hohlraumkonstruktion des Fahrzeuges versteifen oder ihren Energieabsorptionsgrad heraufsetzen. Weiterhin können die Zusammensetzungen zur Herstellung von sogenannten „Versteifungspads“ oder für versteifende Beschichtungen dünnwandiger Bleche oder Kunststoffbauteile, vorzugsweise im Fahrzeugbau, eingesetzt werden.

Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsfeld der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind jedoch strukturelle Verklebungen im Fahrzeugbau.

Je nach Anforderungsprofil an den Klebstoff in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, Schlagschälfestigkeit oder Zugfestigkeit können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

- Komponente A): 10-45 Gew.-%, vorzugsweise 15-30 Gew.-%, wobei sich diese Komponente aus einem oder mehreren flüssigen und/oder festen Epoxidharzen zusammensetzt und gegebenenfalls auch niedermolekulare Epoxide als Reaktivverdünner enthalten kann,
  - Komponente B): 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%,
  - Härterkomponente C) (für thermisch härtbare Einkomponentensysteme): 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 3-8 Gew.-%,
  - Komponente D): 0-30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%,
  - Komponente E) 0 bis 30 Gew.%,
  - Füllstoffe: 10-40 Gew.-%,
  - Beschleuniger: 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%,
  - Rheologie-Hilfsmittel (Thixotropiermittel): 0,5-5 Gew.-%,
- wobei sich die Summe der Bestandteile zu 100% ergänzt und mindestens eine der Komponenten D) und E) enthalten ist.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, „Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau“, Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozeßbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trocknungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosionsbeständigkeit oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Eine möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der

Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis +90 °C als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu -40 °C ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ „Bonazinc“ oder „Granocoat“ im Coil-Coating-Verfahren beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

### Beispiele

#### Allgemeine Herstellung für die Komponente B)

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140 °C ein Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril) (Hycar CTBN 1300 X 13) mit einem etwa 10 molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion. (DGEBA= Diglycidylether des Bisphenols A).

#### Allgemeine Herstellung für Komponente D)

1 Mol des Carbonsäureanhydrids wurden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 0,4 bis 0,7 Mol eines zweiwertigen aminoterminalisierten Polyalkylenglycols bei 120°C – 190°C bei 0,01 – 100 mbar für 3 bis 5 h zur Reaktion gebracht, wobei das Amin bei 130°C vorgelegt und nach Zugabe des Carbonsäureanhydrids der Druck

allmählich verringert wurde. Gegebenenfalls wird das Reaktionsprodukt mit der 2 bis 4-fachen Masse eines Epoxidharzes und 0,2 bis 0,5-Gew.-% Triphenylphosphin für 30 – 120 min bei 80 - 120°C umgesetzt.

#### Allgemeine Herstellung für Komponente E)

1 Mol des Carbonsäureanhydrids wurden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 0,2 bis 0,5 Mol eines dreiwertigen aminoterminierten Polyalkylenglycols bei 100 – 190°C für 30 bis 180 min zur Reaktion gebracht. Gegebenenfalls wird das Reaktionsprodukt mit der 2 bis 4-fachen Masse eines Epoxidharzes und 0,2 bis 0,5-Gew.-% Triphenylphosphin für 1 - 2 Stunden bei 100°C umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion.

#### Allgemeine Herstellung des Klebstoffs

In einem Knetter wurden bei Raumtemperatur oder ggf. bei 70°C, bis max. 80 °C alle Komponenten bis zur Homogenität gemischt und anschließend warm in Lagerbehälter abgefüllt.

#### Beispiele 1-2

Gemäß der allgemeinen Herstellung für Komponente D) wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Harze hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2
D-2000	1026	513
PMSA	224	112
DGEBA	0	1438

D-2000: Jeffamine D-2000 (Huntsman) zweiwertiges aminoterminiertes Polypropylenglycol, MG 2000

DGEBA: DGEBA-Harz, Epoxyequivalentgewicht 189

**Beispiele 3-5**

Gemäß der allgemeinen Herstellung für Komponente E) wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Harze hergestellt.

Tabelle 2

Beispiel	3	4	5
T-3000	220	0	200
T-5000	0	200	0
PMSA	0	0	32,2
MSA	20,1	0	0
TMSA	0	20,4	14,2
DGEBA	538	0	0
Reaktionsbed.	100°C / 30 min	165°C / 3h	160°C / 3h

T-3000: Jeffamine T-3000 (Huntsman), dreiwertiges aminoterminiertes Polypropylenglycol, MG 3000

T-5000: Jeffamine T-5000 (Huntsman), dreiwertiges aminoterminiertes Polypropylenglycol, MG 5000

DGEBA: DGEBA-Harz, Epoxyequivalentgewicht 189

Reaktionsbed.: Reaktionsbedingungen zur Umsetzung des Amins mit dem Anhydrid

PMSA: Pyromellithsäuredianhydrid

MSA: Maleinsäureanhydrid

TMSA: Trimellithsäureanhydrid

Gemäß der allgemeinen Herstellung für Komponente B) wurde aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz ein Produkt hergestellt mit 40% Butylkautschuk und einem Epoxyequivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.



**Beispiele 6-9**

Aus den Komponenten D) gemäß Beispiel 1 bis 2, den Komponenten E) gemäß Beispiel 3 bis 5, der Komponente B) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyequivalentgewicht 189, Komponente A), Dicyandiamid als Härter, Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzungen gemäß der allgemeinen Herstellung des Klebstoffs hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

<b>Beispiel</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Komponente D aus Beispiel 1	25,0	25,0	25,0	0
Komponente D aus Beispiel 2	0	0	0	83,5
Komponente E aus Beispiel 3	0	0	81,3	81,3
Komponente E aus Beispiel 4	0	25,0	0	0
Komponente E aus Beispiel 5	25,0	0	0	0
Komponente B	55,0	55,0	55,0	55,0
DGEBA	127,2	127,2	71,1	12,8
Dicyandiamid	17,5	17,5	17,5	17,5
Fenuron	0,25	0,25	0,25	0,25
Kieselsäure	10,0	10,0	10,0	10,0

DGEBA: DGEBA-Harz, Epoxyequivalentgewicht 189

Kieselsäure: Cabosil TS 720

In der Tabelle 4 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichversuchs 1 handelt

es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson, dieser Klebstoff wurde auf der Basis der Lehre der EP-A-0 354 498 hergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichversuches 2 handelt es sich um ein handelsübliches Produkt des Standes der Technik. Es wird angenommen, dass dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

Tabelle 4

Beispiel	6	7	8	9	Vergl. 1	Vergl. 2
Impact -40°C [J]	1,5	9,6	21,1	21,8	0,5	3,3
Impact -20°C [J]	17,5	18,2	27,3	25,1	0,4	2,6
Impact 0°C [J]	14,1	19,1	25,9	22,3	0,9	4,4
Impact 23°C [J]	22,3	22,0	28,0	28,0	2,1	5,2
ZSF 23°C [MPa]	33	31	34	33	21,8	21,6
ZSF 90°C [MPa]	28	24	24	20	10,9	11,1

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/s

ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283

Aus den in Tabelle 4 aufgeführten klebetechnischen Eigenschaften wird der Vorteil der Erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gemäß Beispiel 6 – 9 deutlich, wenn diese mit dem Stand der Technik gemäß Vergleichsbeispielen 1 und 2 verglichen werden. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen sehr hohe Schlagschältestfestigkeit nach ISO 11343 bei hohen Schlaggeschwindigkeiten insbesondere wird dies durch hohe Schlagschältestwerte bei den tiefen Temperaturen von -20 °C und -40 °C deutlich. Gleichzeitig weisen diese Zusammensetzungen auch bei hohen Temperaturen von 90 °C eine hohe Zugscherfestigkeit nach DIN 53283 auf und sind in beiden Werten dem Zusammensetzung gemäß bisherigem Stand der Technik weit überlegen.

**Beispiele 10-14 und Vergleichsbeispiele 3-6**

Gemäß der allgemeinen Herstellung für Komponente E) wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Harze hergestellt.

Tabelle 5

Beispiel	10	11	12	13	14
T-3000	220	0	200	0	220
T-5000	0	200	0	200	0
PMSA	0	0	32,2	7,4	0
MSA	24,2	0	0	0	20,1
TMSA	0	20,4	14,2	12,7	0
Reaktionsbed.	120°C / 2h	165°C / 3h	160°C / 3h	160°C / 3h	100°C / 0,5h

T-3000: Jeffamine T-3000 (Huntsman), trifunktionelles Polypropylenglycol mit

Aminoendgruppen, MG ca. 3000

T-5000: Jeffamine T-5000 (Huntsman), trifunktionelles Polypropylenglycol mit

Aminoendgruppen, MG ca. 5000

PMSA: Pyromellithsäuredianhydrid

MSA: Maleinsäureanhydrid

TMSA: Trimellithsäureanhydrid

Gemäß der allgemeinen Herstellung für Komponente B) wurde aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz ein Produkt hergestellt mit 40% Butylkautschuk und einem Epoxyequivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.

Als Vergleichsbeispiele 3-6 wurden gemäß der Lehre der EP 0 381 625 die in Tabelle 6 aufgeführten Harze auf der Basis von zweiwertigen Polyethern hergestellt:

Tabelle 6

Vergleichs- beispiele	3	4	5	6
D-2000	297,3	230	250	0
XTJ-523	0	0	0	200
BSA	0	23,3	0	0
MSA	28,6	0	0	19,2
PSA	0	0	37,4	0
Reaktionsbed.	100°C 0,5 h	120°C 2 h	120°C 2 h	100°C 0,5 h

D-2000: Jeffamine D-2000 (Huntsman), difunktionelles aminoterminiertes Polypropylenglycol, MG ca. 2000

XTJ-523: Jeffamine XTJ-523 (Huntsman), difunktionelles aminoterminiertes 1,2-Polybutylenoxid, MG 2000

BSA: Bernsteinsäureanhydrid

MSA: Maleinsäureanhydrid

PSA: Phthalsäureanhydrid

#### **Beispiele 15-25 und Vergleichsbeispiele 7-10**

Aus den Komponenten E) gemäß Beispiel 10 bis 14, der Komponente B) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyequivalentgewicht 189, Komponente A) ), Dicyandiamid als Härter, Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzungen gemäß der allgemeinen Herstellung des Klebstoffs hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

H 4591/4592 PCT

31.01.2001

Tabelle 7

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Komponente E aus Beispiel 10	50,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Komponente E aus Beispiel 11	0	49,7	0	0	0	0	25,0	0	25,0	0	25,0
Komponente E aus Beispiel 12	0	0	50,0	0	0	25,0	0	0	25,0	25,0	0
Komponente E aus Beispiel 13	0	0	0	50,0	0	0	0	25,0	0	25,0	25,0
Komponente E aus Beispiel 14	0	0	0	0	75,0	25,0	25,0	25,0	0	0	0
Komponente B	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
DGEBA	117,3	112,1	117,2	117,2	94,7	127,2	127,2	127,2	127,2	127,2	127,2
Dicyandiamid	17,5	17,5	17,5	17,5	15,0	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Fenuron	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Resorcin	0	5,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kieselsäure	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

DGEBA: DGEBA-Harz, Epoxyequivalentgewicht 189

Kieselsäure: Cabosil TS 720

Aus den Komponenten gemäß Vergleichsbeispiel 3 bis 6, der Komponente B) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyequivalentgewicht 189, Komponente A) ), Dicyandiamid als Härter, Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel wurden als Vergleichsbeispiele 7 bis 10 Klebstoffzusammensetzungen gemäß der Lehre der EP 0 381 625 hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8

Vergleichs- beispiele	7	8	9	10
Harz aus Vergleichsbeispiel 3	50,0	0	0	0
Harz aus Vergleichsbeispiel 4	0	50,0	0	0
Harz aus Vergleichsbeispiel 5	0	0	50,0	0
Harz aus Vergleichsbeispiel 6	0	0	0	50,0
Komponente B	55,0	55,0	55,0	55,0
DGEBA	117,2	117,2	117,2	117,2
Dicyandiamid	17,5	17,5	17,5	17,5
Fenuron	0,25	0,25	0,25	0,25
Kieselsäure	10,0	10,0	10,0	10,0

DGEBA: DGEBA-Harz, Epoxyequivalentgewicht 189

Kieselsäure: Cabosil TS 720

In der Tabelle 9 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele 15-25 und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen gemäß Stand der Technik (Vergleichsbeispiele 7 bis 12) gegenübergestellt. Bei den

Vergleichsbeispielen 7-10 handelt es sich um Klebstoffe gemäß der Lehre der EP 0 381 625, wie in Tabelle 6 aufgeführt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsbeispiels 11 handelt es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson, dieser Klebstoff wurde auf der Basis der Lehre der EP-A-0 354 498 hergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsbeispiels 12 handelt es sich um ein handelsübliches Produkt des Standes der Technik (Betamate 1044/3, Fa.Gurit Essex). Es wird angenommen, dass dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

H 4591/4592 PCT

31.01.2001

Tabelle 9

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Impact -40°C [J]	14,3	11,8	14,9	9,9	1,4	7,6	17,4	16,8	13,2	10,6	9,6
Impact -20°C [J]	15,8	16,2	22,1	16,2	13,6	25,6	20,6	22,6	22,1	21,8	18,3
Impact 0°C [J]	17,7	17,3	19,2	15,6	22,8	25,4	24,7	22,6	25,2	27,0	22,1
Impact 23°C [J]	22,8	21,2	21,1	17,7	25,2	26,8	23,6	23,1	28,6	28,6	24,7
ZSF 23°C [MPa]	37	35	32	30	33	35	36	35	36	35	34
ZSF 90°C [MPa]	24	19	21	22	16	22	23	22	24	21	23

Vergleichsbeispiel	7	8	9	10	11	12
Impact -40°C [J]	1,0	0,4	0,6	3,0	0,5	3,3
Impact -20°C [J]	4,0	0,5	0,7	5,2	0,4	2,6
Impact 0°C [J]	17,8	1,1	1,5	13,4	0,9	4,4
Impact 23°C [J]	15,3	3,0	2,0	13,7	2,1	5,2
ZSF 23°C [MPa]	36	11	12	34	21,8	21,6
ZSF 90°C [MPa]	18	7	9	14	10,9	11,1

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/s

ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283



Aus den in Tabelle 9 aufgeführten klebetechnischen Eigenschaften wird der Vorteil der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gemäß Beispiel 15 – 25 deutlich, wenn diese mit den Vergleichsbeispielen 7 - 12 gemäß dem Stand der Technik verglichen werden. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen sehr hohe Schlagschälfestigkeit nach ISO 11343 auch bei hohen Schlaggeschwindigkeiten. Insbesondere wird dies durch hohe Schlagschälarbeitwerte bei den tiefen Temperaturen von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  deutlich. Gleichzeitig weisen diese Zusammensetzungen auch bei hohen Temperaturen von  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine hohe Zugscherfestigkeit nach DIN 53283 auf und sind in beiden Werten den Zusammensetzungen gemäß bisherigem Stand der Technik weit überlegen.

### Patentansprüche

- 1.) Thermisch härtbare Zusammensetzung enthaltend
  - A) mindestens ein Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül
  - B) ein Copolymeres mit einer Glasübergangstemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen oder ein Umsetzungsprodukt dieses Copolymeren mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Epoxidharzes gemäß A)
  - C) einen latenten, bei erhöhter Temperatur aktivierbaren Härter für Komponente A), und entweder
  - D) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem difunktionellen aminoterminierten Polymer und einem Tri- oder Tetracarbonsäureanhydrid, gekennzeichnet durch im Mittel mehr als eine Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül, oder
  - E) ein Reaktionsprodukt herstellbar aus einem tri- oder mehrfunktionellen Polyol oder einem tri- oder mehrfunktionellen aminoterminierten Polymer und einem cyclischen Carbonsäureanhydrid, wobei das Reaktionsprodukt im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthält, oder
  - F) eine Mischung der Reaktionsprodukte gemäß D) und E).
- 2.) Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
- 3.) Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres, ein Butadien-(Meth)acrylat-Styrol-Copolymeres oder ein Dendrimeres ist.
- 4.) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)acryl-Polymer ist mit einer Glasübergangstemperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  oder niedriger und das gegebenenfalls mit 0,01 bis 5 Gew.% eines

di-olefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine Glasübergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäurenhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

- 5.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D) aus
- a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Citronensäure-, 1,2,3-Propantricarbonsäure-, Aconitsäure-, 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropan-tetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und
  - b) einem Diamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Diamin durch Kondensationsreaktion hergestellt wurde, wobei das Kondensationsprodukt im Mittel mehr als eine cyclische Imidgruppe und Carboxylgruppe pro Molekül enthält.
- 6.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente E) aus
- a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Citronensäure-, 1,2,3-Propantricarbonsäure-, Aconitsäure-, Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder Phthalsäure-, 1,2,3- oder 1,2,4-Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropan-tetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und

- b) einem Polyamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Triamin und/oder mindestens einem trifunktionellen Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polyoxytetramethylenglycol oder deren Copolymeren oder OH-funktionellen Polybutadien durch Kondensationsreaktion hergestellt wurde, wobei das Kondensationsprodukt im Mittel mehr als eine Carboxylgruppe pro Molekül enthält.
- 7.) Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D) nach Anspruch 5 und/oder die Komponente E) nach Anspruch 6 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.
- 8.) Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D) nach Anspruch 5 und/oder die Komponente E) nach Anspruch 6 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.
- 9.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als latenten Härter C) eine Verbindung aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie G) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktionsverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.
- 10) Verfahren zum Härten der Zusammensetzungen enthaltend Komponenten A), B), C), entweder D) und/oder E) und gegebenenfalls F) und/oder G gemäß Anspruch 9 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C.
- 11) Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.

- 12) Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 als Strukturschaum zur Bildung von Innenversteifungen von Hohlräumen im Fahrzeugbau sowie zur Herstellung von versteifenden Beschichtungen für dünnwandige Bleche oder Kunststoffbauteile
- 13) Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.
- 14) Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte
- Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 9 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung,
  - Fügen der Bauteile,
  - Gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung,
  - Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03699

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C09J163/00 C08G73/10 C09J5/06 C09J151/04 C08G59/00 C08L63/00	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	C09J C08G C08L	
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 198 45 607 A (HENKEL TEROSON GMBH) 20. April 2000 (2000-04-20) Ansprüche 1-14 Beispiele 1-6	1-14
X	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29. März 1989 (1989-03-29)	1
A	Ansprüche 1-3	2-9, 14
A	US 5 290 857 A (ASHIDA TADASHI ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 20-51 Spalte 4, Zeile 6-66 Spalte 10, Zeile 43-68	1-9, 14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		--- Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. August 2001		24/08/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marquis, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In ionales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/03699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19845607 A	20-04-2000	AU 6197299 A WO 0020483 A	26-04-2000 13-04-2000
EP 0308664 A	29-03-1989	BR 8804345 A CA 1330143 A DE 3864484 A JP 1090233 A JP 2632194 B KR 9701714 B US 5278257 A	21-03-1989 07-06-1994 02-10-1991 06-04-1989 23-07-1997 14-02-1997 11-01-1994
US 5290857 A	01-03-1994	JP 5065391 A JP 2033765 C JP 6172734 A JP 7053855 B	19-03-1993 19-03-1996 21-06-1994 07-06-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 International Application No  
 PCT/EP 01/03699

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 7 C09J163/00 C08G73/10 C09J5/06 C09J151/04 C08G59/00  
 C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X -	DE 198 45 607 A (HENKEL TEROSON GMBH) 20 April 2000 (2000-04-20) claims 1-14 examples 1-6	1-14
X	EP 0 308 664 A (CIBA GEIGY AG) 29 March 1989 (1989-03-29) claims 1-3	1
A		2-9, 14
A	US 5 290 857 A (ASHIDA TADASHI ET AL) 1 March 1994 (1994-03-01) claim 1 column 3, line 20-51 column 4, line 6-66 column 10, line 43-68	1-9, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

- 6 August 2001

Date of mailing of the international search report

24/08/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis-D



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03699

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19845607	A	20-04-2000	AU 6197299 A WO 0020483 A	26-04-2000 13-04-2000
EP 0308664	A	29-03-1989	BR 8804345 A CA 1330143 A DE 3864484 A JP 1090233 A JP 2632194 B KR 9701714 B US 5278257 A	21-03-1989 07-06-1994 02-10-1991 06-04-1989 23-07-1997 14-02-1997 11-01-1994
US 5290857	A	01-03-1994	JP 5065391 A JP 2033765 C JP 6172734 A JP 7053855 B	19-03-1993 19-03-1996 21-06-1994 07-06-1995

## " Impact-resistant epoxy resin compositions "

---

This invention relates to mixtures of certain copolymers having at least one glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and carboxy-terminated polyamides or polyimides, mixtures of these components with epoxy resins and/or adducts of epoxy resins on the copolymer of low glass transition temperature and/or the polyamide or polyimide, together with thermally activatable latent hardeners for the resin components, and optionally accelerators, fillers, thixotropic auxiliaries and further conventional additives. The present invention also relates to a process for the production of such compositions and to the use thereof as a reactive adhesive.

Reactive, hot-melt epoxy-based adhesives are known. In machinery and vehicle or equipment construction, in particular in aircraft construction, railway vehicle construction or motor vehicle construction, assemblies of various metallic components and/or composite materials are increasingly being joined together with adhesives. Epoxy adhesives are widely used for structural bonds requiring high levels of strength, in particular as thermosetting, single component adhesives, which are frequently also formulated as hot-melt adhesives. Reactive hot-melt adhesives are adhesives which are solid at room temperature and soften at temperatures of up to about  $80$  to  $90^{\circ}\text{C}$  and behave like a thermoplastic material. It is only at higher temperatures from about  $100^{\circ}\text{C}$  that the latent hardeners present in these hot-melt adhesives are thermally activated, resulting in irreversible curing to yield a thermoset material. In order to join components, for example in the vehicle construction industry, the adhesive is initially applied hot on at least one substrate surface and the components to be bonded are then joined. On cooling, the adhesive then solidifies and, by this physical solidification, creates a bond which is sufficiently strong for handling, that is a temporary bond. The components bonded in this manner are further processed in the various rinsing, phosphating and dipcoating baths and the adhesive is only subsequently cured in an oven at relatively high temperatures.



Conventional adhesives and hot-melt adhesives based on epoxy resins are hard and brittle when in the cured state. The adhesive bonds obtained do indeed generally exhibit very high tensile shear strength, but, on exposure to peel, impact or impact/peel stress, particularly at low temperatures, they flake, such that this type of stress readily causes the adhesive joint to fail. Numerous proposals have accordingly already been made to modify epoxy resins using flexible additions in such a manner that the brittleness thereof is reduced significantly. One common method is based on the use of certain rubber adducts on epoxy resins, which are incorporated into the epoxy resin matrix as a heterodisperse phase, such that the epoxides become more impact-resistant, such epoxy resin compositions being described as "toughened". One common modification of epoxy resins of the above type involves reacting a polybutadiene-co-acrylonitrile copolymer having carboxyl end groups with an epoxy resin. This rubber/epoxy adduct is then dispersed in one or more different epoxy resins. In this method, the reaction of the epoxy resin with the butadiene/ acrylonitrile rubber containing carboxyl groups must be controlled in such a manner that it does not result in premature curing of the adduct. Although epoxy resin compositions modified in this manner do constitute a distinct improvement with regard to the impact strength thereof in comparison with unmodified epoxy resins, the performance thereof on exposure to peel or impact/peel stress is still inadequate.

EP-A-0 343 676 discloses hot-melt adhesive compositions which are composed of a mixture of two or more epoxy resins, a phenolic resin and a polyurethane/epoxy adduct. The polyurethane/epoxy adduct consists of a reaction product of two or more polyalkylene glycol homo- and co-polymers having primary and secondary OH groups, a diisocyanate and at least one epoxy resin. It is stated that, in comparison with various commercial one-component hot-melt adhesive compositions, this hot-melt adhesive composition is improved with regard to shear strength, peel strength and impact strength, but no mention is made of the properties of the cured adhesive joint at low temperature.

US-A-5 290 857 describes an epoxy resin adhesive composition containing an epoxy resin together with a pulverulent core/shell polymer and a heat-activatable hardener for the epoxy resin. The pulverulent core/ shell polymer is composed of a core containing

an acrylate or methacrylate polymer having a glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and a shell containing an acrylate or methacrylate polymer which contains crosslinking monomer units and the glass transition temperature of which is greater than or equal to  $70^{\circ}\text{C}$ , wherein the ratio, by weight, of core to shell is between 10:1 and 1:4. It is stated that these compositions have excellent adhesive properties, such as impact strength, tensile shear strength and T-peel strength and, moreover, have good partial gellability. No details of the low temperature characteristics of adhesive bonds made using these adhesives are stated.

US-A-5 686 509 similarly describes an adhesion-promoting composition for epoxy resins consisting of pulverulent copolymer particles which are ionically crosslinked using a mono- or di-valent metal cation. In this case, the core of the core/shell polymer is composed of a diene monomer and optionally crosslinking monomer units and has a glass transition temperature of less than or equal to  $-30^{\circ}\text{C}$ . The shell copolymer has a glass transition temperature of at least  $70^{\circ}\text{C}$  and is composed of acrylate or methacrylate monomer units and free-radically polymerisable unsaturated carboxylic acid units. The adhesive composition is intended to comprise, per 100 parts of epoxy resin, 15 to 60 parts, by weight, of adhesion-promoting copolymer powder and 3 to 30 parts, by weight, of a heat-activatable hardener. These compositions are recommended for use as structural adhesives for automotive parts. No details of the low temperature characteristics of adhesive bonds made using these adhesives are stated.

EP-A-0 308 664 discloses epoxy resin compositions which contain an epoxy adduct of a copolymer containing carboxyl groups and based on butadiene/acrylonitrile or similar butadiene copolymers, together with a reaction product of an elastomeric prepolymer soluble or dispersible in epoxy resins and having terminal isocyanate groups with a polyphenol or aminophenol together with subsequent reaction of this adduct with an epoxy resin. Moreover, these compositions may contain one or more epoxy resins. Amino-functional hardeners, polyaminoamides, polyphenols, polycarboxylic acids and anhydrides thereof or catalytic hardeners and optionally accelerators are also proposed for curing these compositions. It is stated that these compositions are suitable as adhesives which, depending upon the particular composition thereof, may have

elevated strength, an elevated glass transition temperature, elevated peel strength, elevated impact strength or elevated crack propagation resistance.

EP-A-0 353 190 similarly describes epoxy resin compositions containing an adduct of an epoxy resin and a carboxylated butadiene/acrylonitrile copolymer together with a reaction product of a hydroxyl-, mercapto- or amino-terminated polyalkylene glycol with a phenolcarboxylic acid with a subsequent reaction of the phenolic group with an epoxy resin. EP-A-0 353 190 states that these compositions are suitable for the production of adhesives, adhesive films, patches, sealing compositions, coatings or matrix resins.

EP-A-338985 describes modified epoxy resins which contain a liquid copolymer based on butadiene, a polar, ethylenically unsaturated comonomer and optionally further ethylenically unsaturated comonomers and also a reaction product of dihydroxy- or diamino-terminated polyalkylene glycols and diisocyanates, together with a monophenol, mercaptoalcohol or an aliphatic lactam. According to the teaching of this document, these compositions may be used for rendering epoxy resins flexible. In addition to the above-stated constituents, the compositions are also intended to contain epoxy resins and a hardener or accelerator. Such mixtures are intended for use as adhesives, adhesive films, patches, matrix resins, coatings or sealing compositions.

EP-A-366157 describes epoxy resins containing polyalkylene glycol-based polyesters and hardeners active at relatively high temperatures. These compositions contain at least one compound having at least one 1,2-epoxy group per molecule, together with a reaction product of an aliphatic or cycloaliphatic diol with an aromatic hydroxycarboxylic acid and a hardener active at relatively high temperatures for the compound containing epoxy groups. It is explained that the cured epoxy resin mixtures are intended to have very good low temperature flexibility and corrosion resistance. No indication is made as to the suitability thereof as adhesives having elevated peel strength at low temperatures, in particular on exposure to impact stress.

EP-A-272222 describes epoxy resins containing polyalkylene glycol-based polyesters. These polyesters are derived from aliphatic, cycloaliphatic or aromatic carboxylic acids and/or aromatic hydroxycarboxylic acids and aliphatic or cycloaliphatic diols, wherein at

least 70 wt.% of the carboxylic acid derivatives are derived from dimeric and/or trimeric fatty acids. It is stated that such epoxy resin compositions are suitable for providing heat-curable adhesives for bonding steel and aluminum substrates. The cured epoxy resin mixtures apparently have good low temperature flexibility and corrosion resistance.

EP-A-307666 discloses water-insoluble compounds which are substantially free from isocyanate groups and have at least two free phenolic hydroxyl groups per molecule and are obtainable by reacting a polyisocyanate prepolymer, which is an adduct of a polyisocyanate and a prepolymeric polyhydroxyl or polysulfhydryl compound or is derived from a prepolymeric polyetheramine. This polyisocyanate prepolymer is reacted with at least one phenol having two or three phenolic hydroxyl groups or an aminophenol having one or two phenolic hydroxyl groups. These compounds are then combined with epoxy resins and thermally activatable hardeners in order to be usable as adhesives. This document makes no mention of low temperature behavior, in particular on exposure to impact stress.

EP-A-381625 describes curable compositions containing an epoxy resin, a hardener activatable at elevated temperature, a liquid copolymer based on butadiene, acrylonitrile and optionally further ethylenically-unsaturated comonomers, together with a segmented copolymer substantially consisting of recurring soft segments comprising polypropylene glycol or polybutylene glycol units and selected hard segments having a softening temperature of above 25°C. According to the teaching of this document, the segmented copolymers are synthesised from polyether diols based on polypropylene glycol, polytetramethylene glycol or amino-terminated polyether diols and saturated aliphatic dicarboxylic acids having 4 to 12 carbon atoms or aromatic dicarboxylic acids having 8 to 12 carbon atoms and may also contain short-chain diols or diamines in the hard segment thereof. According to the teaching of this document, these compositions are suitable as adhesives, in particular as hot-melt adhesives and as matrix resins or as surface coating compositions. Strength values, in particular peel strengths on exposure to impact stress at low temperature, are not disclosed.

According to the teaching of EP-A-0 354 498 and EP-A-0 591 307, reactive hot-melt adhesive compositions may be produced from a resin component, at least one thermally activatable latent hardener for the resin component optionally together with accelerators, fillers, thixotropic agents and further conventional additives, wherein the resin component is obtainable by reacting an epoxy resin which is solid at room temperature and an epoxy resin which is liquid at room temperature with one or more linear or branched polyoxypropylenes having amino end groups. The epoxy resins should here be used in a quantity, relative to the amino-terminated polyoxypropylene, such that an excess of epoxy groups relative to amino groups is ensured. These adhesive compositions already exhibit elevated peel resistance in the T-peel test, which is retained even at low temperatures.

DE-A-19845607.7, which is as yet unpublished, describes condensation products of carboxylic acid dianhydrides, di- or poly-amines, in particular polyoxyalkyleneamides and polyphenols or aminophenols and the suitability thereof as a builder component for epoxy resin compositions. Compositions of this type additionally contain rubber-modified epoxy resins, together with liquid and/or solid polyepoxides, together with conventional latent hardeners and accelerators and optionally fillers. They are suitable as impact-resistant, impact/peel-resistant and peel-resistant adhesives in automotive construction. Although these adhesive compositions overall already have a very good range of properties even at low temperatures, a requirement still remains for novel and improved adhesive compositions for these applications.

An object of the present invention is to improve further reactive adhesives of the above type such that they exhibit adequate flexibility, increased peel strength not only at room temperature but also in particular at low temperatures of below 0°C. In particular, peel strength should be as high as possible at low temperatures on exposure to impact stress, so that structurally bonded components meet modern safety requirements in automotive construction even in the event of an accident (crash behavior). These improvements should be achieved without impairment of either peel strength or tensile shear strength at elevated temperatures. The reactive adhesives must, moreover, have adequate rinse resistance immediately after application and before final curing. To this end, it must be possible to formulate the adhesive compositions as a hot-melt

adhesive, as a highly viscous, hot-processed adhesive. Another possibility is to formulate it as an adhesive which may be gelled by a thermal pre-reaction in a "carcass oven" or by induction heating of the parts to be joined.

This object is achieved according to the present invention by the solution stated in the claims. Said solution basically involves the provision of compositions which contain the following constituents:

- (A) at least one epoxy resin having on average more than one epoxy group per molecule;
- (B) a copolymer having a glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and epoxy-reactive groups or a reaction product of such copolymer with a stoichiometric excess of an epoxy resin according to (A);
- (C) a latent hardener activatable at elevated temperature, for component (A); and either
- (D) a reaction product obtainable from a difunctional amino-terminated polymer and a tri- or tetra-carboxylic acid anhydride having on average more than one imide group and carboxyl group per molecule; or
- (E) a reaction product producible from a tri- or poly-functional polyol or a tri- or poly-functional amino-terminated polymer and a cyclic carboxylic anhydride, which reaction product contains on average more than one carboxyl group per molecule, or
- (F) a mixture of the reaction products according to (D) and (E)

Components (D) and / or (E) are preferably produced in separate reactions from the acid anhydrides and amino-terminated or hydroxy-terminated polymers. These reaction products may then be reacted with a large stoichiometric excess of epoxy resins (A) or may simply be mixed with such epoxy resins, wherein the thermally activatable hardeners and/or further additives may then be mixed in.

Examples of the copolymers of builder component (B) are 1,3-diene polymers having carboxyl groups and further polar, ethylenically unsaturated comonomers. Butadiene, isoprene or chloroprene may here be used as the diene, with butadiene being preferred. Examples of polar, ethylenically- unsaturated comonomers are acrylic acid,



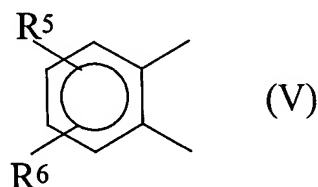
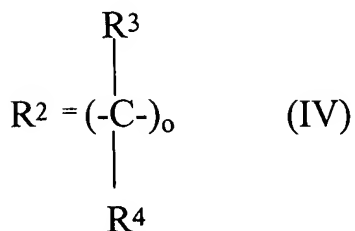
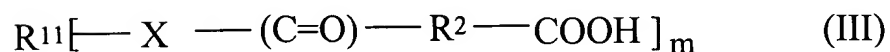
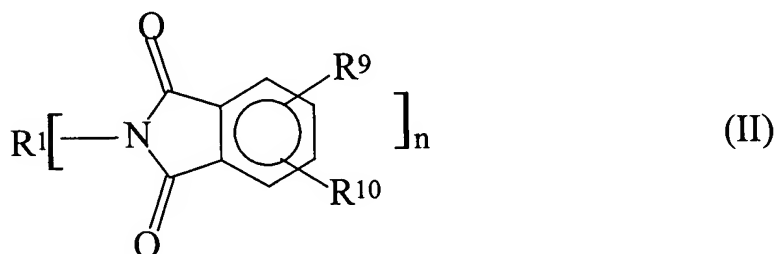
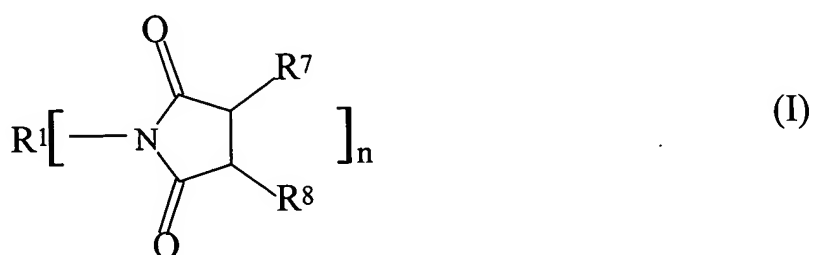
methacrylic acid, lower alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, for example the methyl or ethyl esters thereof, amides of acrylic or methacrylic acid, fumaric acid, itaconic acid, maleic acid or the lower alkyl esters or semi-esters thereof, or maleic or itaconic anhydride, vinyl esters, such as vinyl acetate or in particular acrylonitrile or methacrylonitrile. Particularly preferred copolymers (A) are carboxy-terminated butadiene/ acrylonitrile copolymers (CTBN), which are commercially available in liquid form under the trade name Hycar by the company B.F. Goodrich. These have molecular weights of between 2000 and 5000 and acrylonitrile contents of between 10 and 30%. Specific examples are Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 or 1300 X 15.

The core/shell polymers known from US-A-5 290 857 or from US-A-5 686 509 may also be used as builder component (B). In this case, the core monomers should have a glass transition temperature of less than or equal to  $-30^{\circ}\text{C}$ ; these monomers may be selected from the group consisting of the above-mentioned diene monomers or suitable acrylate or methacrylate monomers, and the core polymer may optionally contain a small quantity of crosslinking comonomer units. The shell is built up from a copolymer which has a glass transition temperature of at least  $60^{\circ}\text{C}$ . The shell is preferably prepared from lower alkyl acrylate or methacrylate monomer units (methyl or ethyl ester), together with polar monomers, such as (meth)acrylonitrile, (meth)acrylamide, styrene or free-radically polymerisable unsaturated carboxylic acids or carboxylic anhydrides.

Another possibility for builder component (B) is to use dendrimers, which are also known as dendritic polymers, cascade polymers or "starburst" polymers. As is known, they are built up in a step-wise manner by linking two or more monomers with each monomer already bonded, such that the number of monomer end groups grows exponentially with each step, ultimately resulting in a spherical tree-like structure. Such dendrimers may, for example, be produced by Michael addition of acrylic acid methyl esters and ammonia or amines.

The adducts of epoxy resins and the above-mentioned liquid CTBN rubbers are, however, particularly preferred for builder component (B).

Reaction products (D) may be represented by the following structural formulae (I) and/or (II), while reaction products (E) may be represented by the formula (III) with the structural units (IV) and (V), if the starting components are tri- or poly-functional polyols and all types of carboxylic anhydrides or the starting components comprise tri- or poly-functional amino-terminated polymers with cyclic carboxylic anhydrides of dicarboxylic acids. When tri- and poly-functional amino-terminated polymers are reacted with tri- or tetra-carboxylic anhydrides, the imide structures according to the structural formulae (I) and (II) are obtained.



The reaction products according to E) prepared from tri- or poly-functional polyols with all types of carboxylic anhydrides have structures according to the formula (III), wherein

X = -O-. Reaction products E) prepared from tri- or poly-functional amino-terminated polymers and carboxylic anhydrides of dicarboxylic acids also give rise to structures according to the structural formula (III), wherein X = -NH-.

In the reaction products (D) according to the structural formulae (I) and (II), R1 represents a difunctional residue of an amino-terminated polymer after removal of the terminal amino group, that is  $n = 2$ .

The difunctional amino-terminated polymers used for the condensation product (D) may preferably be amino-terminated polyalkylene glycols, in particular difunctional amino-terminated polypropylene glycols, polyethylene glycols or copolymers of propylene glycol and ethylene glycol. These are also known under the name "Jeffamine" (trade name of Huntsman). Difunctional amino-terminated polyoxymethylene glycols, also known as poly-THF, are also suitable. Difunctional amino-terminated polybutadiene compounds are moreover suitable as builder components, as are aminobenzoic acid esters of polypropylene glycols, polyethylene glycols or poly-THF (known under the trade name "Versalink oligomeric diamines" from Air Products). The amino-terminated polyalkylene glycols or polybutadienes have molecular weights of between 400 and 6000.

If the above-mentioned difunctional amino-terminated polymers are reacted with aliphatic tricarboxylic anhydrides, such as citric anhydride, 1,2,3-propanetricarboxylic anhydride or aconitic anhydride, the imide structures according to the structural formula (I) are obtained, with either R7 or R8 being an alkylcarboxylic acid residue and the second residue being hydrogen or a non-functional alkyl residue.

When reacting aromatic tri- or tetra-carboxylic anhydrides, imide structures according to the structural formula (II) are obtained wherein R9 and/or R10 represent a free carboxyl group or both together represent a cyclic carboxylic anhydride residue. R9 and/or R10 may, however, also be aryl residues, which are attached to the aromatic ring shown either by a covalent bond or by a heteroatom, at least one of the residues bearing a free carboxyl group. R9 and R10 may furthermore together represent one or

more fused aromatic rings, wherein a free carboxyl group must again be present as a substituent on the aromatic system.

Examples of aromatic tri- or tetra-carboxylic anhydrides to be used are 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic, perylene dianhydride, biphenyltetracarboxylic, diphenyl ether tetracarboxylic, diphenylmethanetetracarboxylic, 2,2-diphenylpropanetetracarboxylic, benzophenonetetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride or mixtures thereof.

The reaction products (E) prepared from a tri- or poly-functional polyol may be represented by the formula (III), with R11 being a tri- or poly-functional polyol, preferably a trifunctional polyalkylene glycol of the polypropylene glycol, polyethylene glycol type or copolymers thereof or of the poly-THF type. Hydroxy-functional polybutadienes having a functionality of greater than 2 may, however, also be used. When acid anhydrides of dicarboxylic acids, such as maleic anhydride and succinic anhydride, or aliphatic tricarboxylic anhydrides are used, the residue R2 in the formula (III) has the structure (IV), wherein o is two or three and R3 and R4 mutually independently preferably represent H or together represent a further covalent bond. Both residues may, however, also be C1-C12 alkyl or aryl residues optionally bearing carboxyl groups. When aromatic carboxylic anhydrides are used, R2 in the formula (III) may be represented by the structural unit (V). In this structural unit, R5 and R6 may mutually independently be alkyl or aryl groups, but they may also together represent a cyclic carboxylic anhydride fused to the aromatic ring. Another possibility is that R5 and R6 together represent one or more fused rings on the aromatic ring shown in structural unit (V), which fused rings may optionally bear further carboxyl groups.

If tri- or poly-functional amino-terminated polymers are used for the reaction product (E), tri- or tetra-carboxylic anhydrides are preferably used as the second component, such that the cyclic imide structures of the formulae (I) and (II) are obtained. When using carboxylic anhydrides of dicarboxylic acids, the condensation reaction should be controlled such that open-chain amide structures having a free carboxyl group are obtained, such that X represents -NH- in the formula (III).

Specific examples of carboxylic anhydrides are maleic, succinic, citric, 1,2,3-propanetricarboxylic, aconitic, phthalic, 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic, perylene dianhydride, biphenyltetracarboxylic, diphenyl ether tetracarboxylic, diphenylmethanetetracarboxylic, 2,2-diphenylpropanetetracarboxylic, benzophenonetetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride or mixtures thereof.

Apart from the above-stated carboxylic anhydrides, it is, in principle, also possible to use maleated oils and fats as anhydride components for the production of the condensation product (D) or (E). As is known, maleated oils and fats and low molecular weight polyenes are produced by an ene reaction or by a free-radical reaction of maleic anhydride with unsaturated compounds.

Suitable epoxy resins for component (A) or for forming the epoxy adduct or for blending with components (B) and/or (D) and/or (E) comprise numerous polyepoxides having at least two 1,2-epoxy groups per molecule. The epoxy equivalent of these polyepoxides may range between 150 and 4000. The polyepoxides may, in principle, be saturated, unsaturated, cyclic or acyclic, aliphatic, alicyclic, aromatic or heterocyclic polyepoxy compounds. Examples of suitable polyepoxides include the polyglycidyl ethers obtained by reacting epichlorohydrin or epibromohydrin with a polyphenol in the presence of alkali. Polyphenols suitable for this purpose are, for example, resorcinol, pyrocatechol, hydroquinone, bisphenol A (bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propane), bisphenol F (bis(4-hydroxyphenyl)methane), bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane, 4,4'-dihydroxybenzophenone, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, 1,5-hydroxynaphthalene.

Further polyepoxides which are suitable in principle are the polyglycidyl ethers of polyalcohols or diamines. These polyglycidyl ethers are derived from polyalcohols, such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, triethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol or trimethylolpropane.

Further polyepoxides are polyglycidyl esters of polycarboxylic acids, for example reaction products of glycidol or epichlorohydrin with aliphatic or aromatic polycarboxylic acids, such as oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, terephthalic acid or dimer fatty acid.

Further epoxides are derived from the epoxidation products of olefinically unsaturated cycloaliphatic compounds or from natural oils and fats.

Epoxy resins derived from the reaction of bisphenol A or bisphenol F and epichlorohydrin are particularly preferred. Mixtures of liquid and solid epoxy resins are generally used, wherein the liquid epoxy resins are preferably based on bisphenol A and have a sufficiently low molecular weight. Epoxy resins liquid at room temperature which generally have an epoxy equivalent weight of 150 to about 220 are in particular used for forming the adduct with components (B) and/or (D) and/or (E), with an epoxy equivalent weight range of 182 to 192 being particularly preferred.

The hardness of the reactive adhesive in the cooled state, that is in particular after application onto the substrate to be joined, but before curing, depends in particular upon the degree of condensation and thus the molecular weight of component (D) and upon the ratio of solid epoxy resin to liquid epoxy resin. The higher the degree of condensation (and thus the molecular weight) of condensation product (D) and the greater the proportion of solid epoxy resin in the composition, the harder the cooled, semi-crystalline adhesive.

Thermally activatable or latent hardeners (C) which may be used for the epoxy resin binder system comprising components (A), (B) and (D) and / or (E) are guanidines, substituted guanidines, substituted ureas, melamine resins, guanamine derivatives, cyclic tertiary amines, aromatic amines and/or mixtures thereof. The hardeners may either participate stoichiometrically in the curing reaction or they may, however, also be catalytically active. Examples of substituted guanidines are methylguanidine, dimethylguanidine, trimethylguanidine, tetramethylguanidine, methylisobiguanidine, dimethylisobiguanidine, tetramethylisobiguanidine, hexamethylisobiguanidine, heptamethylisobiguanidine and very particularly cyanoguanidine (dicyandiamide).

Examples of suitable guanamine derivatives which may be mentioned are alkylated benzoguanamine resins, benzoguanamine resins or methoxymethylethoxymethylbenzoguanamine. The selection criterion for the single component, thermosetting hot-melt adhesives is, of course, the low solubility of these substances in the resin system at room temperature, such that solid, finely ground hardeners are preferred for this use, with dicyandiamide in particular being suitable. This ensures good storage stability of the composition.

Catalytically active substituted ureas may be used in addition to or instead of the above-mentioned hardeners. Such ureas in particular comprise p-chlorophenyl-N,N-dimethylurea (Monuron), 3-phenyl-1,1-dimethylurea (Fenuron) or 3,4-dichlorophenyl-N,N-dimethylurea (Diuron). Catalytically active aryl- or alkyl-amines, such as benzyldimethylamine, tris(dimethylamino)phenol, piperidine or piperidine derivatives, may in principle also be used, but many of these are too highly soluble in the adhesive system, such that the storage stability of the single component system is inadequate for practical purposes. Various preferably solid imidazole derivatives may furthermore be used as catalytically active accelerators. Examples which may be mentioned are 2-ethyl-2-methylimidazole, N-butylimidazole, benzimidazole and N-C1-C12 alkylimidazoles or N-arylimidazoles.

The adhesives according to the present invention generally also contain known fillers, such as the various ground or precipitated chalks, carbon black, calcium/magnesium carbonates, barytes, as well as in particular silicate fillers of the aluminum/magnesium/calcium silicate type, for example wollastonite, chlorite.

The adhesive compositions according to the present invention may also contain further conventional auxiliary substances and additives, such as plasticisers, reactive diluents, rheology auxiliaries, wetting agents, antioxidants, stabilisers and/or colored pigments.

The adhesives according to the present invention may, on the one hand, be formulated as single component adhesives, wherein these may be formulated both as highly viscous, hot-applicable adhesives and as thermally curable hot-melt adhesives. These adhesives may also be formulated as single component pre-gellable adhesives, in

which case the compositions contain either finely divided thermoplastic powders, such as polymethacrylates, polyvinyl butyral or other thermoplastic (co)polymers or the curing system is tailored such that the curing process proceeds in two-stages, wherein the gelation step brings about only partial curing of the adhesive and, in automotive construction, final curing occurs, for example, in a lacquering oven, preferably in the cathodic dipcoating oven.

The adhesive compositions according to the present invention may also be formulated as two-component epoxy adhesives, in which the two reaction components are mixed together only shortly before application, wherein curing then proceeds at room temperature or at moderately elevated temperature. The reaction components known for two-component epoxy adhesives, for example di- or poly-amines, amino-terminated polyalkylene glycols (for example Jeffamine, amino-poly-THF) or polyaminoamides, may here be used as the second reaction component. Further reactive components may comprise mercapto-functional prepolymers, such as liquid thiokol polymers. The epoxy compositions according to the present invention may, in principle, also be cured with carboxylic anhydrides as the second reaction component in two-component adhesive formulations.

In addition to the above-stated applications, the adhesive compositions according to the present invention may also be used as casting resins in the electrical or electronics industry, as a die attach adhesive in electronics for bonding components to printed circuit boards. Further possible applications for the compositions according to the present invention are as matrix materials for composite materials, such as fiber-reinforced composites.

Further preferred applications for the adhesive compositions according to the present invention both in the single component, heat-curable form and in the two-component comprise the use thereof as a structural foam, for example for providing internal stiffening in cavities in vehicle construction, wherein the expanded structural foams provide stiffening in the cavities of the vehicle or increase the energy absorption capacity. The compositions may also be used for producing "stiffening pads" or for



stiffening coatings for thin sheet metal or plastics components, preferably in vehicle construction.

One particularly preferred application for the adhesives according to the present invention is, however, for structural bonds in vehicle construction.

Depending upon the requirements on the adhesive with regard to its processing characteristics, flexibility, impact/peel strength or tensile strength, the quantity ratios of the individual components may vary within relatively broad limits. Typical ranges for the essential components are:

- component (A): 10-45 wt.%, preferably 15-30 wt.%, wherein this component is composed of one or more liquid and/or solid epoxy resins and may optionally also contain low molecular weight epoxides as reactive diluents;
- component (B): 5-25 wt.%, preferably 10-20 wt.%;
- hardener component (C) (for thermally curable single component systems): 1-10 wt.%, preferably 3-8 wt.%;
- component (D): 0-30 wt.%, preferably 5-20 wt.%,
- component (E): 0 to 30 wt.%;
- fillers: 10-40 wt.%,
- accelerator: 0.01 to 3 wt.%, preferably 0.1 to 0.8 wt.%;
- rheology auxiliary (thixotropic agent): 0.5-5 wt.%;

wherein the sum of the constituents is 100% and the composition contains at least one of (D) and (E).

As mentioned above, the requirements placed upon modern structural adhesives in vehicle construction are constantly increasing as ever more assemblies, including load-bearing assemblies, are joined by adhesive bonding methods. As has already been explained in the paper by G. Kötting and S. Singh, "Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau" [= Requirements of Adhesives for Structural Vehical Body Construction], Adhesion 1988, issue 9, pages 19 to 26, the adhesives must firstly meet practical production requirements, such as automatable processing using short cycle times, adhesion to oiled metal sheets, adhesion to various types of

metal sheets and compatibility with the processing conditions prevailing in the coating line (resistance to rinsing and phosphating baths, curable during stoving of cathodic dipcoated primer, resistance to subsequent lacquering and drying operations). Modern structural adhesives must furthermore also meet rising strength and deformation properties in the cured state. Such properties include the increased corrosion resistance and flexural rigidity of structural components, as well as deformability on exposure of the adhesive bond mechanical stress. The highest possible component deformability provides a considerable safety advantage on exposure to impact stress in an accident (crash behavior). This behavior may best be monitored by determining the impact energy for cured adhesive bonds, with sufficiently high impact energy or impact/peel energy being desirable or necessary both at elevated temperatures of up to +90°C and in particular also at low temperatures of down to -40°C. The highest possible tensile shear strength should simultaneously also be achieved. Both types of strength must be achieved on numerous substrates, primarily oiled metal sheets, such as bodywork sheet steel, sheet steel galvanised by the most varied methods, sheets of various aluminum alloys or also magnesium alloys and coil-coated sheet steel provided with organic coatings of the "Bonazinc" or "Granocoat" type. As will be demonstrated in the Examples below, the adhesive compositions according to the present invention surprisingly to a very great extent meet these requirements.

The following Examples are intended to illustrate the invention in greater detail. Unless otherwise indicated, all quantities in the compositions are stated in parts, by weight.

### **Examples**

#### **General production method for component (B)**

A carboxy-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (Hycar CTBN 1300 X 13) was reacted under a nitrogen atmosphere with stirring at 140°C with an about 10 molar excess of a liquid DGEBA epoxy resin for 3 hours until constancy of the reaction. (DGEBA = bisphenol A diglycidyl ether).

General production method for component (D)

1 mol of the carboxylic anhydride was reacted under a nitrogen atmosphere with stirring at 120-190°C and 0.01-100 mbar for 3 to 5 hours with 0.4 to 0.7 mol of a difunctional amino-terminated polyalkylene glycol, wherein the amine was initially introduced at 130°C and, once the carboxylic anhydride had been added, the pressure was gradually reduced. The reaction product is optionally reacted at 80-120°C for 30-120 minutes with 2 to 4 times its mass of an epoxy resin and 0.2 to 0.5 wt.% of triphenyl phosphine.

General production method for component (E)

1 mol of the carboxylic anhydride was reacted under a nitrogen atmosphere with stirring at 100-190°C for 30 to 180 minutes with 0.2 to 0.5 mol of a difunctional amino-terminated polyalkylene glycol. The reaction product is optionally reacted at 100°C for 1-2 hours with 2 to 4 times its mass of an epoxy resin and 0.2 to 0.5 wt.% of triphenyl phosphine until constancy of the reaction.

General production method for the adhesive

All the components were mixed at room temperature or, where appropriate, at 70°C to max. 80°C in a kneader until homogeneous and then packaged in storage containers while hot.

**Examples 1 and 2**

The resins shown in Table 1 were produced in accordance with the general method for component (D).

Table 1

Example	1	2
D-2000	1026	513
PMSA	224	112
DGEBA	0	1438

D-2000: Jeffamine D-2000 (Huntsman), difunctional amino-terminated polypropylene glycol, MW 2000

DGEBA: DGEBA resin, epoxy equivalent weight 189

### Examples 3-5

The resins shown in Table 2 were produced in accordance with the general method for component (E).

Table 2

Example	3	4	5
T-3000	220	0	200
T-5000	0	200	0
PMSA	0	0	32.2
MSA	20.1	0	0
TMSA	0	20.4	14.2
DGEBA	538	0	0
Reaction conditions	100°C/30 min	165°C/3 h	160°C/3 h

T-3000: Jeffamine T-3000 (Huntsman), trifunctional amino-terminated polypropylene glycol, MW 3000

T-5000: Jeffamine T-5000 (Huntsman), trifunctional amino-terminated polypropylene glycol, MW 5000

DGEBA: DGEBA resin, epoxy equivalent weight 189

Reaction conditions: Reaction conditions for the reaction of the amine with the anhydride

PMSA: pyromellitic anhydride

MSA: maleic anhydride

TMSA: trimellitic anhydride

A product comprising 40% butyl rubber and having an epoxy equivalent weight of 900 and a viscosity of 200 Pa·s at 80°C was produced in accordance with the general method for component (B) from Hycar CTBN 1300 X13 and a liquid DGEBA resin.

### **Examples 6-9**

Adhesive compositions according to the present invention were produced in accordance with the general production method for the adhesive from components (D) according to Examples 1 and 2, components (E) according to Examples 3 to 5, component (B) and a liquid DGEBA resin (epoxy equivalent weight 189, component (A), dicyandiamide as hardener, accelerators and hydrophobic silica as thixotropic agent. Table 3 summarises the compositions.

Table 3

Example	6	7	8	9
Component (D) from Example 1	25	25.0	25.0	0
Component (D) from Example 2	0	0	0	83.5
Component (E) from Example 3	0	0	81.3	81.3
Component (E) from Example 4	0	25.0	0	0
Component (E) from Example 5	25.0	0	0	0
Component (B)	55.0	55.0	55.0	55.0
DGEBA	127.2	127.2	71.1	12.8
Dicyandiamide	17.5	17.5	17.5	17.5
Fenuron	0.25	0.25	0.25	0.25
Silica	10.0	10.0	10.0	10.0

DGEBA: DGEBA resin, epoxy equivalent weight 189

Silica: Cabosil TS 720

Table 4 compares the adhesive properties of the Examples according to the present invention and the adhesive properties of prior art adhesives. The adhesive in comparative test 1 is Terokal 5051 from Henkel Teroson, which was produced on the basis of the teaching of EP-A-0 354 498. The adhesive in comparative test 2 is a conventional prior art commercial product. It is assumed that this adhesive was produced on the basis of the teaching of EP-A-0 308 664.

Table 4

Example	6	7	8	9	Comp. 1	Comp. 2
Impact -40°C [J]	1.5	9.6	21.1	21.8	0.5	3.3
Impact -20°C [J]	17.5	18.2	27.3	25.1	0.4	2.6
Impact 0°C [J]	14.1	19.1	25.9	22.3	0.9	4.4
Impact 23°C [J]	22.3	22.0	28.0	28.0	2.1	5.2
ZSF 23°C [MPa]	33	31	34	33	21.8	21.6
ZSF 90°C [MPa]	28	24	24	20	10.9	11.1

Impact: Impact/peel test to ISO 11343 at 2 m/s

ZSF: tensile shear strength to DIN 53283

The advantage of the adhesive compositions according to the present invention according to Examples 6-9 is clear from the adhesive properties shown in Table 4 on comparison with the prior art according to the Comparative Examples. The Examples according to the present invention exhibit very high impact/peel strength to ISO 11343 at elevated impact speed, as is particularly evident from the elevated impact/peel energies at the low temperatures of -20°C and -40°C. These compositions simultaneously exhibit elevated tensile shear strength to DIN 53283 even at elevated temperatures of 90°C and exhibit values for both properties which are far superior to those of the prior art composition.

#### **Examples 10-14 and comparison examples 3-6**

The resins listed in Table 5 were prepared in accordance with the general preparation of component (E).

Table 5

Example	10	11	12	13	14
T-3000	220	0	200	0	220
T-5000	0	200	0	200	0
PMAA	0	0	32.2	7.4	0
MAA	24.2	0	0	0	20.1
TMAA	0	20.4	14.2	12.7	0
Reaction cond.	120°C / 2h	165°C / 3h	160°C / 3h	160°C / 3h	100°C / 0.5h

T-3000: Jeffamine T-3000 (Huntsman), trifunctional polypropylene glycol having amino end groups, MW about 3,000

T-5000: Jeffamine T-5000 (Huntsman), trifunctional polypropylene glycol having amino end groups, MW about 5,000

PMAA: Pyromellitic acid dianhydride

MAA: Maleic acid anhydride

TMAA: Trimellitic acid anhydride

A product having 40% butyl rubber and an epoxide equivalent weight of 900, viscosity at 80°C 200 Pa.s, was prepared from Hycar CTBN 1300 X13 and a liquid DGEBA resin in accordance with the general preparation of component (B).

The resins listed in Table 6, which are based on divalent polyethers, were prepared in accordance with the teaching of EP 0 381 625 as comparison examples 3-6:



Table 6

Comparison example	3	4	5	6
D-2000	297.3	230	250	0
XTJ-523	0	0	0	200
SAA	0	23.3	0	0
MAA	28.6	0	0	19.2
PAA	0	0	37.4	0
Reaction cond.	100°C 0.5 h	120°C 2 h	120°C 2 h	100°C 0.5 h

D-2000: Jeffamine D-2000 (Huntsman), difunctional amino-terminated polypropylene glycol, MW about 2,000

XTJ-523: Jeffamine XTJ-523 (Huntsman), difunctional amino-terminated 1,2-polybutylene oxide, MW 2,000

SAA: Succinic acid anhydride

MAA: Maleic acid anhydride

PAA: Phthalic acid anhydride

### Examples 15-25 and comparison examples 7-10

Adhesive compositions according to the present invention were prepared in accordance with the general preparation of the adhesive from components (E) according to examples 10 to 14, component (B) and a liquid DGEBA resin (epoxide equivalent weight 189, component (A) ), dicyandiamide as the hardener, accelerators and hydrophobic silica as a thixotropic agent. The compositions are summarized in Table 7.



DGEBA: DGEBA resin, epoxide equivalent weight 189

Silica: Cabosil TS 720

Adhesive compositions were prepared as comparison examples 7 to 10 in accordance with the teaching of EP 0 381 625 from the components according to comparison examples 3 to 6, component (B) and a liquid DGEBA resin (epoxide equivalent weight 189, component (A), dicyandiamide as the hardener, accelerators and hydrophobic silica as a thixotropic agent. The compositions are summarized in Table 8.

Table 8

Comparison example	7	8	9	10
Component from comparison example 3	50.0	0	0	0
Component from comparison example 4	0	50.0	0	0
Component from comparison example 5	0	0	50.0	0
Component from comparison example 6	0	0	0	50.0
Component (B)	55.0	55.0	55.0	55.0
DGEBA	117.2	117.2	117.2	117.2
Dicyandiamide	17.5	17.5	17.5	17.5
Fenuron	0.25	0.25	0.25	0.25
Silica	10.0	10.0	10.0	10.0

DGEBA: DGEBA resin, epoxy equivalent weight 189

Silica: Cabosil TS720

The adhesive properties of the examples according to the present invention 15-25 and the adhesive properties of adhesives according to the prior art are compared in Table 9. Comparison examples 7-10 are adhesives according to the teaching of EP 0 381 625, as listed in Table 6. The adhesive of comparison example 11 is Terokal 5051 from Henkel Teroson, and this adhesive was prepared on the basis of the teaching of EP-A-0 354 498. The adhesive of comparison example 12 is a commercially available product of the prior art (Betamate 1044/3, Gurit Essex). It is assumed that this adhesive was prepared on the basis of the teaching of EP-A-0 308 664.

Table 9

Example	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Impact -40°C [J]	14.3	11.8	14.9	9.9	1.4	7.6	17.4	16.8	13.2	10.6	9.6
Impact -20°C [J]	15.8	16.2	22.1	16.2	13.6	25.6	20.6	22.6	22.1	21.8	18.3
Impact 0°C [J]	17.7	17.3	19.2	15.6	22.8	25.4	24.7	22.6	25.2	27.0	22.1
Impact 23°C [J]	22.8	21.2	21.1	17.7	25.2	26.8	23.6	23.1	28.6	28.6	24.7
TSS 23°C [MPa]	37	35	32	30	33	35	36	35	36	35	34
TSS 90°C [MPa]	24	19	21	22	16	22	23	22	24	21	23

comparison Example	7	8	9	10	11	12
Impact -40°C [J]	1.0	0.4	0.6	3.0	0.5	3.3
Impact -20°C [J]	4.0	0.5	0.7	5.2	0.4	2.6
Impact 0°C [J]	17.8	1.1	1.5	13.4	0.9	4.4
Impact 23°C [J]	15.3	3.0	2.0	13.7	2.1	5.2
TSS 23°C [MPa]	36	11	12	34	21.8	21.6
TSS 90°C [MPa]	18	7	9	14	10.9	11.1

...

Impact: Impact-peel test according to ISO 11343 at 2 m/s

TSS: Tensile shear strength according to DIN 53283

The adhesive properties listed in Table 9 clearly show the advantage of the adhesive compositions according to the present invention of Examples 15 - 25, when these are compared with comparison examples 7 - 12 according to the prior art. The samples according to the present invention show a very high impact-peel strength according to ISO 11343 at high impact speeds. This is shown in particular by high impact-peel work values at the low temperatures of -20 and -40°C. At the same time, these compositions also have a high tensile shear strength according to DIN 53283 at high temperatures of 90°C, and in both values are far superior to the composition according to the prior art.

Claims:

1. A thermally curable composition comprising:
  - (A) at least one epoxy resin having on average more than one epoxy group per molecule;
  - (B) a copolymer having a glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and epoxy-reactive groups or a reaction product of such copolymer with a stoichiometric excess of an epoxy resin according to (A);
  - (C) a latent hardener activatable at elevated temperature, for component (A); and either
  - (D) a reaction product obtainable from a difunctional amino-terminated polymer and a tri- or tetra-carboxylic acid anhydride having on average more than one imide group and carboxyl group per molecule; or
  - (E) a reaction product producible from a tri- or poly-functional polyol or a tri- or poly-functional amino-terminated polymer and a cyclic carboxylic anhydride, which reaction product contains on average more than one carboxyl group per molecule, or
  - (F) a mixture of the reaction products according to (D) and (E)
2. A composition as claimed in claim 1 wherein component (B) is a copolymer based on butadiene.
3. A composition as claimed in claim 2 wherein component (B) is a copolymer containing carboxyl groups based on butadiene/acrylonitrile, butadiene/(meth)acrylic acid esters, a butadiene/acrylonitrile/styrene copolymer and butadiene/(meth)acrylate/styrene copolymer or a dendrimer.
4. A composition as claimed in claim 2 wherein component (B) is a core/shell polymer, the core of which is a diene polymer or a (meth)acrylic polymer having a glass transition temperature of  $-30^{\circ}\text{C}$  or lower and which may optionally be crosslinked with 0.01 to 5 wt.% of a diolefinic comonomer and the shell of which has a glass transition temperature of  $60^{\circ}\text{C}$  or higher and is synthesised from monomers selected from the group consisting of alkyl

(meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, (methyl)styrene and olefinically unsaturated carboxylic acids or carboxylic anhydrides or mixtures thereof.

5. A composition as claimed in at least one of the preceding claims wherein component (D) was produced by a condensation reaction from:

(a) a carboxylic anhydride selected from citric, 1,2,3-propanetricarboxylic, aconitic, 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic, perylene dianhydride, biphenyltetracarboxylic, diphenyl ether tetracarboxylic, diphenylmethanetetracarboxylic, 2,2-diphenylpropanetetracarboxylic, benzophenonetetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride or mixtures thereof;

and

(b) a diamine selected from polyethylene glycol diamine, polypropylene glycol diamine, polyoxytetramethylene diamine or polybutadiene diamine;

the condensation product containing on average more than one cyclic imide group and carboxyl group per molecule.

6. A composition as claimed in at least one of the preceding claims wherein component (E) was produced from:

(a) a carboxylic anhydride selected from citric, 1,2,3-propanetricarboxylic, aconitic, maleic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic or sebacic anhydride or phthalic, 1,2,3- or 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic, pyromellitic, 1,8:4,5- or 2,3:6,7-naphthalene-tetracarboxylic, perylene dianhydride, biphenyltetracarboxylic, diphenyl ether tetracarboxylic, diphenylmethanetetracarboxylic, 2,2-diphenylpropanetetracarboxylic, benzophenonetetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride or the mixtures thereof;

and

(b) a polyamine selected from polyethylene glycol triamine, polypropylene glycol triamine, polyoxytetramethylene triamine or polybutadiene triamine and/or at least one trifunctional polyethylene glycol,



polypropylene glycol, polyoxytetramethylene glycol or the copolymers thereof or OH-functional polybutadiene;  
the reaction product containing on average more than one carboxyl group per molecule.

7. A composition as claimed in claims 2 to 6 wherein component (D) according to claim 5 and/or component (E) according to claim 6 were/was dissolved in a liquid polyepoxide.
8. A composition as claimed in claims 1 to 6 wherein component (D) according to claim 5 and/or component (E) according to claim 6 were/was reacted with a stoichiometric excess of a polyepoxide.
9. A composition as claimed in at least one of the preceding claims wherein it contains as latent hardener (C) a compound selected from the group consisting of dicyandiamide, guanamines, guanidines, aminoguanidines, solid aromatic diamines and/or a curing accelerator optionally together with (G) plasticisers, reactive dilutents, rheology auxiliaries, fillers, wetting agents and/or antioxidants and/or stabilisers.
10. A process for curing compositions containing components (A), (B), (C), either (D) and / or (E) and optionally (F) and / or (G) according to claim 9 by heating the composition to temperatures of between 80 and 210°C, preferably 120 to 180°C.
11. Use of the composition as claimed in claim 9 as a high-strength, impact-resistant structural adhesive in vehicle construction, aircraft construction or rail vehicle construction.
12. Use of the composition as claimed in claim 8 as a structural foam for providing internal stiffening in cavities in vehicle construction and for stiffening coatings for thin sheet metal or plastics components.

13. Use of the composition as claimed in claim 9 for the production of composite materials, as embedding compositions in the electrical or electronics industry and as a die-attach adhesive in the production of printed circuit boards in the electronics industry.
14. A process for adhesive bonding of metallic and/or composite materials characterised by the following process steps:
  - application of the adhesive composition as claimed in claim 9 to at least one of the substrate surfaces to be joined, optionally after prior cleaning and/or surface treatment
  - joining of the components
  - optionally, pregelation of the adhesive composition
  - curing of the adhesive bond by heating the components to temperatures of between 80°C and 210°C, preferably between 120 and 180°C.

Abstract

"Impact-resistant epoxy resin compositions"

Condensation products prepared from cyclic carboxylic anhydrides of dicarboxylic acids, tricarboxylic anhydrides or tetracarboxylic anhydrides and difunctional polyamines, in particular polyoxyalkyleneamines, are suitable as a builder component for epoxy resin compositions. The reaction products based on tricarboxylic anhydrides or tetracarboxylic anhydrides are distinguished by having on average more than one imide group and carboxyl group per molecule. The compositions may optionally also contain condensation products obtained from tri- or poly-functional polyols and/or tri- or poly-functional amino-terminated polymers and cyclic carboxylic anhydrides, wherein the latter reaction products contain on average more than one carboxyl group per molecule. These compositions additionally contain conventional rubber-modified epoxy resins together with liquid and/or solid polyepoxy resins and conventional hardeners and accelerators and optionally fillers and rheology auxiliaries. Such compositions are particularly suitable as impact-resistant, impact/peel-resistant and peel-resistant adhesives in vehicle construction and in electronics. Particularly at very low temperatures, these adhesives exhibit very good impact and peel properties combined with very good corrosion resistance and ageing resistance of the adhesive bond.